

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-316499

(43)Date of publication of application : 15.11.1994

(51)Int.Cl.

C30B 29/36
C30B 23/00
H01L 21/203

(21)Application number : 05-104355

(71)Applicant : SHARP CORP

(22)Date of filing : 30.04.1993

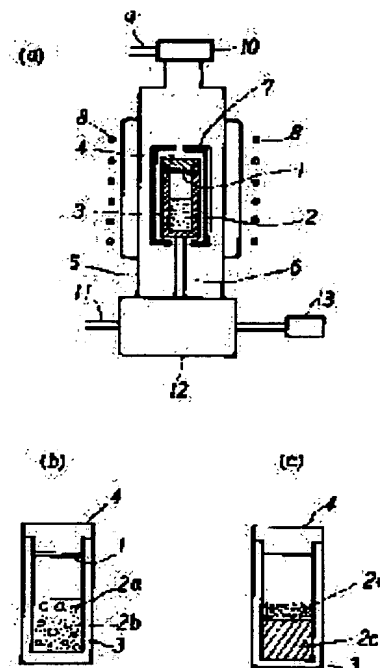
(72)Inventor : FURUKAWA MASAKI
TATSUMI MASAKI

(54) PRODUCTION OF SiC SINGLE CRYSTAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To grow SiC single crystal superior in a crystalline property by using high purity Si and C as the raw materials, in the growth of the SiC single crystal using a sublimating recrystallization method.

CONSTITUTION: When the SiC single crystal is grown by a sublimating recrystallization method using starting crystal, Si 2a and C powder 2b or porous graphite 2c are used as the raw materials and the Si 2a and C powder 2b or the porous graphite 2c are reacted to produce the SiC 2, and the SiC is sublimated and the SiC single crystal is grown on the starting crystal 1. Thus, an impurity from the raw materials is prevented and the crystalline property of the SiC single crystal, uniformity and reproducibility are enhanced.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

JPO and NCIP I are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the silicon carbide single crystal characterized by including the process which silicon and carbon are made to react and forms silicon carbide, and the process which sublimates the above-mentioned silicon carbide and forms a silicon carbide single crystal on seed crystal.

[Claim 2] The manufacture approach of the silicon carbide single crystal according to claim 1 characterized by for the temperature of the process which forms the above-mentioned silicon carbide being 1150 degrees C or more 1800 degrees C or less, and a pressure being 200 or more Torrs.

[Claim 3] The manufacture approach of a silicon carbide single crystal according to claim 1 that bulk specific gravity is characterized by 1.0 or less graphite block or particle size using carbon powder 10 micrometers or less as the above-mentioned carbon.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the approach of growing up the hexagonal silicon carbide single crystal which used the sublimation recrystallizing method.

[0002]

[Description of the Prior Art] Silicon carbide (SiC) is a semiconductor material which has large forbidden-band width of face (2.2-3.3eV). Moreover, silicon carbide is very stable thermally, chemically, and mechanically, and has the outstanding description that it is strong also to radiation damage. On the other hand, the component using a conventional semiconductor material like silicon is especially difficult to use it under severe conditions, such as an elevated temperature, a high power drive, and radiation irradiation. Therefore, application in a field with the semiconductor device extensive as a semiconductor device which can be used also under such severe conditions using silicon carbide is expected.

[0003] However, the crystal growth technique which can supply the silicon carbide single crystal of the high quality which has a large area to stability on a scale of industrial is not yet established. So, the utilization is obstructed although silicon carbide is a semiconductor material which has the advantage and possibility of above many.

[0004] Conventionally, on a scale of laboratory extent, the silicon carbide single crystal was grown up by the sublimation recrystallizing method (Rayleigh law) for using silicon carbide powder, for example, and the silicon carbide single crystal of the size which can produce a semiconductor device had been obtained. However, the area of the single crystal obtained by this approach is small, and it is difficult to control that dimension and configuration with high precision. Moreover, control of the crystal polymorphism which silicon carbide has, and impurity carrier concentration is not easy, either.

[0005] Moreover, the cubic silicon carbide crystal is grown up by carrying out heteroepitaxial growth on different-species substrates, such as silicon, using chemical vapor deposition (CVD method). Although the single crystal of a large area is obtained by this approach, it is not easy only for the silicon carbide single crystal which includes many defects by a certain thing etc. (-107-/cm²) to be able to grow, but for grid mismatching with a substrate to obtain the silicon carbide single crystal of high quality about 20%.

[0006] advanced Rayleigh who uses silicon carbide powder and seed crystal and performs the sublimation recrystallizing method in order to **** these troubles -- law is proposed (Yu.M.Tairov.andV.F.Tsverkov.J.Crystal Growth, 52 (1981), pp.146-150). If this approach is used, a silicon carbide single crystal can be grown up controlling a crystal polymorphism and a configuration.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] by the way, conventional advanced Rayleigh -- as the silicon carbide powder used for law -- as the object for abrasives -- ACHIESON -- although the powder manufactured by law is used -- ACHIESON -- the powder manufactured by law contains many impurities, such as aluminum, titanium, and vanadium. Moreover, it is large-sized and it necessary to grind for use as a raw material, and an indeterminate mold and since the degree of

hardness of silicon carbide is large, as for the silicon carbide manufactured by the ACHIESON method, impurity mixing from a grinding fixture also becomes a problem.

[0008] The place which this invention solves the above-mentioned conventional trouble, and is made into the purpose is to offer the manufacture approach of a silicon carbide single crystal that a good silicon carbide single crystal can be manufactured with sufficient repeatability.

[0009]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, this invention is based on the manufacture approach of the silicon carbide single crystal characterized by including the process which silicon and carbon are made to react and forms silicon carbide, and the process which sublimates the above-mentioned silicon carbide and forms a silicon carbide single crystal on seed crystal.

[0010] Moreover, this invention is an approach characterized by for the temperature of the process which forms the above-mentioned silicon carbide being 1150 degrees C or more 1800 degrees C or less, and a pressure being 200 or more Torrs.

[0011] Moreover, this invention is the approach that bulk specific gravity is characterized by 1.0 or less graphite block or particle size using carbon powder 10 micrometers or less, as the above-mentioned carbon.

[0012]

[Function] By according to this invention, using the silicon and carbon with an available raw material of a high grade as a start raw material, making silicon and carbon react, forming silicon carbide, sublimating this silicon carbide, and growing up silicon carbide on seed crystal, the defect resulting from an impurity is prevented and the good silicon carbide single crystal excellent in crystallinity can be grown up with sufficient repeatability.

[0013]

[Example] Hereafter, the manufacture approach of the silicon carbide single crystal of this invention is explained to a detail based on an example.

[0014] drawing 1 (a) is drawing showing cross-section structure of manufacturing installation of silicon carbide single crystal concerning example of this invention, and using seed crystal advanced type [equipment / this] Rayleigh -- a silicon carbide single crystal can be grown up by law.

[0015] Drawing 1 (b) is drawing showing the cross-section structure of the crucible at the time of manufacture initiation of the silicon carbide single crystal concerning the example of this invention, and drawing 1 (c) is drawing showing the cross-section structure of the crucible at the time of manufacture initiation of the silicon carbide concerning other examples. The silicon carbide which, as for 1, the silicon carbide single crystal substrate reacted, and, as for 2, silicon and carbon reacted here, and was formed, 2a -- silicon and 2b -- carbon powder and 2c -- a carbon block and 3 -- the crucible made from a graphite, and 4 -- in the crucible lid made from a graphite, the bearing bar of the product [5 / 6 / a duplex quartz tube and] made from a graphite, and 7, a branch pipe, and 10 and 12 show the chamber made from stainless steel, and, as for FERUTO made from a graphite, and 8, 13 shows the vacuum pump, as for a work-piece coil, and 9 and 11.

[0016] Although crystal growth is performed using the manufacturing installation of drawing 1 (a), on the silicon carbide single crystal substrate 1 used as seed crystal, crystal growth makes the silicon and carbon which are a raw material react, forms silicon carbide 2, and is performed by carrying out sublimation recrystallization of the silicon carbide 2. The silicon carbide single crystal substrate 1 of seed crystal is attached in the inside of the crucible lid 4 made from a graphite. As shown in drawing 1 (b) or drawing 1 (c), the interior of the crucible 3 made from a graphite is filled up with the silicon and carbon of a raw material. Such crucible 3 made from a graphite is installed in the interior of the duplex quartz tube 5 by the bearing bar 6 made from a graphite. FERUTO 7 made from a graphite for a heat-shield is installed in the perimeter of the crucible 3 made from a graphite. Moreover, the work-piece coil 8 is wound around the periphery of a duplex quartz tube, by passing the high frequency current to each, the crucible 3 made from a graphite can be heated and a raw material and seed crystal can be heated to desired temperature, respectively. The chamber 10 made from stainless steel equipped with the branch

pipe 9 used as the input of gas is formed in the upper limit of the duplex quartz tube 5. The branch pipe 11 and vacuum pump 13 used as the exhaust port of gas are connected to the chamber 12 made from stainless steel, and the interior of the duplex quartz tube 5 can be exhausted to a desired degree of vacuum.

[0017] Next, manufacture of the silicon carbide single crystal using such crystal growth equipment is explained concretely.

[0018] The 1st example is explained based on drawing 1 (a) and drawing 1 (b).

[0019] First, the substrate 1 with which growth side bearing consists of a silicon carbide single crystal of the hexagonal mold which is a direction (0001) as seed crystal was prepared. And this substrate 1 was attached in the inside of the crucible lid 4 made from a graphite. Moreover, the interior of the crucible 3 made from a graphite was filled up with silicon 2a of a high grade, and carbon powder 2b as a raw material. As silicon 2a, it was granular and grain size used [purity] that whose purity is 4Ns by 10 micrometers as carbon powder 2b of no less than 5 Ns according to the letter of 2-5mm crushing. Subsequently, the crucible 3 made from a graphite filled up with the raw material was closed with the crucible lid 4 made from a graphite furnished with seed crystal, and was installed in the interior of the duplex quartz tube 5 by the bearing bar 6 of a graphite. It covered with FERUTO 7 made from a graphite around the crucible 3 made from a graphite. And argon gas (Ar) was passed inside the duplex quartz tube 5 from the branch pipe 9 of the chamber 10 made from stainless steel as a controlled atmosphere. The flow rate of Ar gas was set as a part for 1l./min. Next, it was made for the temperature gradient of silicon 2a, the raw material of carbon powder 2b, and seed crystal 1 to be lost because the temperature of silicon 2a and carbon powder 2b adjusts the location of crucible as 1700 degrees C and a work-piece coil by adjusting a sink and the high frequency current for the high frequency current in the work-piece coil 8. Silicon and carbon react by holding in this condition for 2 hours, and silicon carbide 2 is formed. Then, the high frequency current is adjusted, the location of 2150 degrees C, a work-piece coil, and crucible is adjusted for the temperature of seed crystal, and the temperature of silicon carbide 2 is set as 2200 degrees C. Next, the interior of the duplex quartz tube 5 was decompressed using the vacuum pump 13. It carried out gradually, having applied [this] it for 20 minutes from atmospheric pressure to -30Torr, and it was held with the degree of vacuum of 30Torr. By holding in this condition for 5 hours, the silicon carbide single crystal with a thickness of about 5mm grew.

[0020] Thus, when the obtained silicon carbide single crystal was analyzed by the X-ray diffraction method and Raman spectroscopy, it turned out that the hexagonal silicon carbide single crystal is growing. The grown-up crystal is more uniform than a seed crystal top to a growth maximum front face, and there are also few defects (102cm⁻² following) and it is 6H form silicon carbide single crystal of high quality.

[0021] Although the shape of a 2-5mm grain was used by this example as a silicon raw material to be used, the object of other particle size may be used. However, if particle size is not much small, the amount with which it is filled up in crucible will decrease, and the grown-up silicon carbide single crystal becomes small. Moreover, it is 10 micrometers although the 10-micrometer object was used as carbon powder. If the above carbon powder is used, only the front face of carbon powder reacts with silicon, and enough silicon carbide raw materials cannot be formed. Moreover, the silicon carbide single crystal which the amount with which it is filled up in crucible decreased when the particle size of carbon powder was extremely small, and grew becomes small and is not practical.

[0022] Although the conditions of 1700 degrees C and atmospheric pressure were used for making silicon and carbon react in this example, the conditions of 1150-1800 degrees C and atmospheric pressure are used. Below 1150 degrees C, it does not happen, but sublimation of the silicon carbide which 1800 degrees C or more or a pressure reacted on the conditions of 200 or less Torrs, and formed takes place to coincidence, and silicon and a carbon Mr. reaction cannot perform control of a crystal polymorphism.

[0023] Moreover, if the silicon carbide powder formed by the ACHIESON method as a raw material is used, a defect will increase with an impurity (104cm⁻² above), and crystallinity will also worsen. Moreover, a transparency property also worsens by absorption by the impurity, and

the good silicon carbide single crystal for substrates cannot be grown up.

[0024] Next, the 2nd example is explained based on drawing 1 (a) and drawing 1 (c). First, it was filled up with silicon 2a of a high grade and graphite block 2c used as a raw material. As silicon 2a, bulk density used [JIS grain size] the porosity graphite of 0.5 as #300 and graphite block 2c. The crucible 3 made from a graphite filled up with these raw materials was closed with the crucible lid 4 made from a graphite which has not attached seed crystal, and was installed in the interior of the duplex quartz tube 5 by the bearing bar 6 made from a graphite. It covered with FERUTO 7 made from a graphite around the crucible 3 made from a graphite. And Ar gas was passed inside the duplex quartz tube 5 from the branch pipe 9 of the chamber 10 made from stainless steel as a controlled atmosphere. The flow rate of Ar gas was set as a part for 1l./min. Moreover, it adjusted so that the temperature of sink silicon carbide powder might become 1800 degrees C in the work-piece coil 8 about the high frequency current, and it held for 360 minutes. Silicon and a porosity graphite react by this processing, and silicon carbide 2 is formed. Then, the substrate 1 with which growth side bearing consists of a 4H mold silicon carbide single crystal of the hexagonal mold which is a direction (0001) as seed crystal was prepared. And this substrate 1 was attached in the inside of the crucible lid 4 made from a graphite.

[0025] Next, the crucible 3 made from a graphite filled up with the raw material was closed with the crucible lid 4 made from a graphite furnished with seed crystal, and was installed in the interior of the duplex quartz tube 5 by the bearing bar 6 made from a graphite. It covered with FERUTO 7 made from a graphite around the crucible 3 made from a graphite. And the nitrogen gas for argon gas (Ar) n mold impurity addition (M2) was passed inside the duplex quartz tube 5 from the branch pipe 9 of the chamber 10 made from stainless steel as a controlled atmosphere. The flow rate of Ar gas and N2 gas was set as a part for part 0.8 cc/min for 1l./min, respectively. Moreover, it adjusted so that the temperature of the sink substrate 1 might become the work-piece coil 8 and the temperature of 2200 degrees C and silicon carbide 2 (b) might become 2300 degrees C about the high frequency current. Then, while adjusting the flow rate of Ar gas, the interior of the duplex quartz tube 5 was decompressed using the vacuum pump 13. It carried out gradually, having applied [this] it for 60 minutes from atmospheric pressure to 10Torr(s), and it was held with the degree of vacuum of 10Torr for 6 hours. By holding in this condition for 8 hours, the silicon carbide single crystal with a thickness of about 8mm grew.

[0026] Thus, it is an X-ray diffraction method about the obtained silicon carbide single crystal. When analyzed by Raman spectroscopy, it turned out that 4H mold silicon carbide single crystal of the hexagonal mold whose growth side bearing is a direction (0001) is growing. A growth rate is n mold silicon carbide single crystal whose resistivity it is 1.0mm/ohm-cm and is 0.1-ohm-cm. A transparency property is also good and homogeneous and a defect is also the n mold 4H form silicon carbide single crystal of high quality few (2 or less [102cm⁻²]).

[0027] Although bulk density used the object of 0.5 as a porosity graphite in this example, bulk density has little silicon 1.0 or more, and growth of a subsequent silicon carbide single crystal cannot do the silicon carbide with which it did not enter into the porosity graphite, but the reaction was formed only on the front face.

[0028] In addition, this invention is not limited to the above-mentioned example, but various modification is possible for it within a claim.

[0029]

[Effect of the Invention] As explained to the detail above, according to this invention, the crystalline and homogeneous outstanding good silicon carbide single crystal can be grown up with sufficient repeatability. Moreover, if a silicon carbide single crystal is grown up on this substrate by the vapor-phase-epitaxial-growth method, using the silicon carbide single crystal obtained by this invention as a substrate for growth, optical and the silicon carbide single crystal excellent in electrical characteristics will be obtained. Therefore, the silicon carbide semiconductor substrate equipments (for example, a field-effect transistor (FET), a phase amendment metal-oxide-semiconductor integrated circuit (C-MOS), various power components, etc.) excellent in the blue light emitting device excellent in the optical property and electrical characteristics can be manufactured. And since the above-mentioned silicon carbide single crystal can be obtained with sufficient repeatability, optical and the various above-mentioned

silicon carbide semiconductor devices excellent in electrical characteristics are producible with the sufficient yield on a scale of industrial.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] (a) It is drawing showing the cross-section structure of the manufacturing installation of the silicon carbide single crystal concerning the example of this invention.

(b) It is drawing showing the cross-section structure of the crucible at the time of manufacture initiation of the silicon carbide single crystal concerning the example of this invention.

(c) It is drawing showing the cross-section structure of the crucible at the time of manufacture initiation of the silicon carbide single crystal concerning other examples of this invention.

[Description of Notations]

1 Silicon Carbide Single Crystal Substrate (Seed Crystal)

2 Silicon Carbide

2a Silicon

2b Carbon powder

2c Carbon block

3 Crucible made from Graphite

4 Crucible Lid made from Graphite

5 Duplex Quartz Tube

6 Bearing Bar

7 FERUTO made from Graphite

8 Work-Piece Coil

9 11 Between branches

10 12 Chamber made from stainless steel

13 Vacuum Pump

[Translation done.]

#7041-6725

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-316499

(43)公開日 平成6年(1994)11月15日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 3 0 B 29/36		A 8216-4G		
	23/00	9040-4G		
H 0 1 L 21/203		Z 8122-4M		

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平5-104355

(22)出願日 平成5年(1993)4月30日

(71)出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72)発明者 古川 勝紀

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内

(72)発明者 辰巳 正毅

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内

(74)代理人 弁理士 梅田 勝

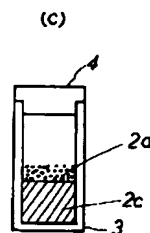
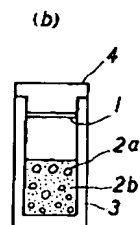
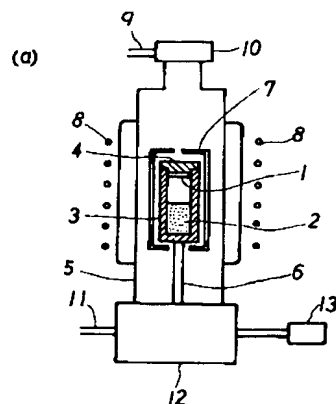
(54)【発明の名称】 炭化珪素単結晶の製造方法

(57)【要約】

【目的】 昇華再結晶法を用いた炭化珪素単結晶成長において、高純度の珪素と炭素を原料として用いることにより結晶性に優れた炭化珪素単結晶を成長する。

【構成】 種結晶を用いた昇華再結晶法により炭化珪素単結晶を成長する際に、原料として珪素2aおよび炭素粉末2bまたは多孔質黒鉛2cを用い、珪素2aおよび炭素粉末2bまたは多孔質黒鉛2cを反応させて炭化珪素2を形成し、この炭化珪素を昇華させて種結晶1上に炭化珪素単結晶を成長させる。

【効果】 原料よりの不純物を防止し、炭化珪素単結晶の結晶性および均質性、および再現性が向上する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 珪素と炭素を反応させて炭化珪素を形成する工程と、
上記炭化珪素を昇華して種結晶上に炭化珪素単結晶を形成する工程とを含むことを特徴とする炭化珪素単結晶の製造方法。

【請求項2】 上記炭化珪素を形成する工程の温度が1150℃以上1800℃以下で、かつ、圧力が200Torr以上であることを特徴とする請求項1に記載の炭化珪素単結晶の製造方法。

【請求項3】 上記炭素としてかさ比重が1.0以下の黒鉛ブロックまたは粒径が10μm以下の炭素粉末を用いることを特徴とする請求項1に記載の炭化珪素単結晶の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は昇華再結晶法を用いた六方晶の炭化珪素単結晶を成長させる方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 炭化珪素(SiC)は広い禁制帯幅(2.2~3.3eV)を有する半導体材料である。また、炭化珪素は熱的、化学的、及び機械的に極めて安定であり、放射線損傷にも強いという優れた特徴をもっている。他方、珪素のような従来の半導体材料を用いた素子は、特に高温、高出力駆動、放射線照射などの苛酷な条件下では使用が困難である。したがって、炭化珪素を用いた半導体素子は、このような苛酷な条件下でも使用し得る半導体素子として広範な分野での応用が期待されている。

【0003】 しかしながら大面積を有する高品質の炭化珪素単結晶を、工業的規模で安定に供給し得る結晶成長技術は、いまだ確立されていない。それゆえ、炭化珪素は、上述のような多くの利点及び可能性を有する半導体材料であるにもかかわらず、その実用化が阻まれている。

【0004】 従来、研究室程度の規模では、例えば炭化珪素粉末を用いる昇華再結晶法(レーリー法)で炭化珪素単結晶を成長させ、半導体素子の作製可能なサイズの炭化珪素単結晶を得ていた。しかしながら、この方法では、得られた単結晶の面積が小さく、その寸法及び形状を高精度に制御することが困難である。また、炭化珪素が有する結晶多形及び不純物キャリア濃度の制御も容易でない。

【0005】 また、化学的気相成長法(CVD法)を用いて珪素等の異種基板上にヘテロエピタキシャル成長させることにより立方晶の炭化珪素結晶を成長させている。この方法では、大面積の単結晶は得られるが、基板との格子不整合が約20%もあること等により多くの欠陥を含む(〜10⁷/cm²)炭化珪素単結晶しか成長できず、高品質の炭化珪素単結晶を得ることは容易でない。

い。

【0006】 これらの問題点を回避するために、炭化珪素粉末と種結晶を用いて昇華再結晶法を行う改良型レーリー法が提案されている(Yu. M. Tairov, and V. F. Tsverkov, J. Crystal Growth, 52 (1981), pp. 146-150)。この方法を用いれば、結晶多形及び形状を制御しながら、炭化珪素単結晶を成長させることができる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、従来の改良型レーリー法に用いる炭化珪素粉末としては、研磨材用としてアチェソン法により製造された粉末を用いているが、アチェソン法により製造された粉末はアルミニウム、チタン、バナジウム等の多くの不純物を含んでいる。また、アチェソン法により製造された炭化珪素は不定型、大型であり、原料としての使用には粉碎する必要がある。炭化珪素は硬度が大きいため粉碎治具からの不純物混入も問題になる。

【0008】 本発明は上記従来の問題点を解決するものであり、その目的とするところは、良質の炭化珪素単結晶を、再現性よく製造し得る炭化珪素単結晶の製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため、本発明は、珪素と炭素を反応させて炭化珪素を形成する工程と、上記炭化珪素を昇華して種結晶上に炭化珪素単結晶を形成する工程とを含むことを特徴とする炭化珪素単結晶の製造方法によるものである。

【0010】 また、本発明は、上記炭化珪素を形成する工程の温度が1150℃以上1800℃以下で、かつ圧力が200Torr以上であることを特徴とする方法である。

【0011】 また、本発明は、上記炭素としてかさ比重が1.0以下の黒鉛ブロックまたは粒径が10μm以下の炭素粉末を用いることを特徴とする方法である。

【0012】

【作用】 本発明によれば、高純度の原料が入手可能な珪素と炭素を出発原料とし、珪素と炭素を反応させて炭化珪素を形成し、該炭化珪素を昇華し種結晶上に炭化珪素を成長させることにより、不純物に起因する欠陥を防止し、結晶性に優れた良質の炭化珪素単結晶を再現性良く成長できる。

【0013】

【実施例】 以下、本発明の炭化珪素単結晶の製造方法について実施例に基づき詳細に説明する。

【0014】 図1(a)は、本発明の実施例に係る炭化珪素単結晶の製造装置の断面構造を示す図であり、本装置により種結晶を用いた改良型レーリー法により炭化珪素単結晶を成長させることができる。

【0015】 図1(b)は、本発明の実施例に係る炭化

珪素単結晶の製造開始時の坩堝の断面構造を示す図であり、図1(c)は、他の実施例に係る炭化珪素の製造開始時の坩堝の断面構造を示す図である。ここで、1は炭化珪素単結晶基板、2は珪素と炭素が反応して形成された炭化珪素、2aは珪素、2bは炭素粉末、2cは炭素ブロック、3は黒鉛製坩堝、4は黒鉛製坩堝蓋、5は二重石英管、6は黒鉛製の支持棒、7は黒鉛製フェルト、8はワークコイル、9と11は枝管、10と12はステンレス製チャンバー、13は真空ポンプを示している。

【0016】図1(a)の製造装置を用いて結晶成長を行うが、結晶成長は、種結晶として用いた炭化珪素単結晶基板1の上に、原料である珪素と炭素を反応させて炭化珪素2を形成し、炭化珪素2を昇華再結晶させることにより行われる。種結晶の炭化珪素単結晶基板1は、黒鉛製坩堝蓋4の内面に取り付けられる。図1(b)または図1(c)に示すように原料の珪素と炭素は黒鉛製坩堝3の内部に充填されている。このような黒鉛製坩堝3は、二重石英管5の内部に、黒鉛製の支持棒6により設置される。黒鉛製坩堝3の周囲には、熱シールドのための黒鉛製フェルト7が設置されている。また、二重石英管の外周にはワークコイル8が巻回されており、それぞれに高周波電流を流すことにより黒鉛製坩堝3を加熱し、原料及び種結晶をそれぞれ所望の温度に加熱することができる。二重石英管5の上端には、ガスの流入口となる枝管9を備えたステンレス製チャンバー10が設けられている。ステンレス製チャンバー12には、ガスの排出口となる枝管11と真空ポンプ13が接続されており、二重石英管5の内部を所望の真空度に排気することができる。

【0017】次に、このような結晶成長装置を用いた炭化珪素単結晶の製造について具体的に説明する。

【0018】図1(a)及び図1(b)に基づき第1の実施例について説明する。

【0019】まず、種結晶として、成長面方位が(0001)方向である六方晶型の炭化珪素単結晶からなる基板1を用意した。そして、この基板1を黒鉛製坩堝蓋4の内面に取り付けた。また、黒鉛製坩堝3の内部には、原料として高純度の珪素2a及び炭素粉末2bを充填した。珪素2aとしては、粒状で2~5mm破碎状で純度が5Nもの、炭素粉末2bとしては粒度が10 μ mで純度が4Nのものを用いた。次いで、原料を充填した黒鉛製坩堝3を、種結晶を取り付けた黒鉛製坩堝蓋4で閉じ、黒鉛の支持棒6により二重石英管5の内部に設置した。黒鉛製坩堝3の周囲には黒鉛製フェルト7で被覆した。そして、雰囲気ガスとしてアルゴンガス(Ar)を、ステンレス製チャンバー10の枝管9から二重石英管5の内部に流した。Arガスの流量は1l/分に設定した。次に、ワークコイル8に高周波電流を流し、高周波電流を調節することで珪素2aと炭素粉末2bの温度

が1700℃、ワークコイルとして坩堝の位置を調節することで珪素2aと炭素粉末2bの原料と種結晶1との温度差が無くなるようにした。この状態で2時間保持することで珪素と炭素が反応して炭化珪素2が形成される。続いて、高周波電流を調節して種結晶の温度を2150℃、ワークコイルと坩堝の位置を調節し炭化珪素2の温度を2200℃に設定する。次に、真空ポンプ13を用いて二重石英管5の内部を減圧した。この減圧は大気圧から~30Torrまで20分間かけて徐々に行い、30Torrの真空度で保持した。この状態で5時間保持することにより、約5mmの厚さの炭化珪素単結晶が成長した。

【0020】このようにして得られた炭化珪素単結晶をX線回折法、ラマン分光法により分析したところ、六方晶の炭化珪素単結晶が成長していることがわかった。成長した結晶は種結晶上より成長最表面まで均一で欠陥も少なく(10²cm⁻²以下)、高品質の6H形炭化珪素単結晶である。

【0021】使用する珪素原料として本実施例では2~5mmの粒状を用いたが、他の粒径の物を用いてもよい。しかし、あまり粒径が小さいと坩堝内に充填する量が少なくなり、成長した炭化珪素単結晶が小さくなる。また、炭素粉末として10 μ mの物を用いたが、10 μ m以上の炭素粉末を用いると炭素粉末の表面のみが珪素と反応し十分な炭化珪素原料が形成できない。また、炭素粉末の粒径が極端に小さいと坩堝内に充填する量が少なくなり、成長した炭化珪素単結晶が小さくなり実用的でない。

【0022】本実施例では珪素と炭素を反応させるのに1700℃、大気圧の条件を用いたが、1150~1800℃、大気圧の条件が用いられる。1150℃以下では珪素と炭素の反応は起こらず、1800℃以上又は圧力が200Torr以下の条件では反応して形成した炭化珪素の昇華が同時に起こり結晶多形の制御ができない。

【0023】また、原料としてアチエソン法により形成した炭化珪素粉末を用いると不純物により欠陥が多くなり(10⁴cm⁻²以上)結晶性も悪くなる。また、不純物による吸収により透過特性も悪くなり、基板用の良質な炭化珪素単結晶が成長できない。

【0024】次に、図1(a)及び図1(c)に基づき、第2の実施例について説明する。まず、原料となる高純度の珪素2aと黒鉛ブロック2cを充填した。珪素2aとしては、JIS粒度が#300、黒鉛ブロック2cとしてはかさ密度が0.5の多孔質黒鉛を用いた。これらの原料を充填した黒鉛製坩堝3を、種結晶を取り付けていない黒鉛製坩堝蓋4で閉じ、黒鉛製の支持棒6により二重石英管5の内部に設置した。黒鉛製坩堝3の周囲には黒鉛製フェルト7で被覆した。そして、雰囲気ガスとしてArガスを、ステンレス製チャンバー10の

枝管 9 から二重石英管 5 の内部に流した。Ar ガスの流量は 1 l / 分に設定した。また、ワークコイル 8 に高周波電流を流し炭化珪素粉末の温度が 1800℃ になるように調節し、360 分保持した。この処理により珪素と多孔質黒鉛が反応して炭化珪素 2 が形成される。その後、種結晶として、成長面方位が (0001) 方向である六方晶型の 4H 型炭化珪素単結晶からなる基板 1 を用意した。そして、この基板 1 を黒鉛製坩堝蓋 4 の内面に取り付けた。

【0025】次に、原料を充填した黒鉛製坩堝 3 を、種結晶を取り付けた黒鉛製坩堝蓋 4 で閉じ、黒鉛製の支持棒 6 により二重石英管 5 の内部に設置した。黒鉛製坩堝 3 の周囲には黒鉛製フェルト 7 で被覆した。そして、雰囲気ガスとしてアルゴンガス (Ar)、n 型不純物添加用の窒素ガス (M2) を、ステンレス製チャンパー 10 の枝管 9 から二重石英管 5 の内部に流した。Ar ガス、N₂ ガスの流量はそれぞれ 1 l / 分、0.8 c c / 分に設定した。また、ワークコイル 8 に高周波電流を流し基板 1 の温度が 2200℃、炭化珪素 2 (b) の温度が 2300℃ になるように調節した。続いて、Ar ガスの流量を調節すると共に、真空ポンプ 13 を用いて二重石英管 5 の内部を減圧した。この減圧は大気圧から 10 Torr まで 60 分間かけて徐々に行い、10 Torr の真空度で 6 時間保持した。この状態で 8 時間保持することにより、約 8 mm の厚さの炭化珪素単結晶が成長した。

【0026】このようにして得られた炭化珪素単結晶を X 線回折法、ラマン分光法により分析したところ、成長面方位が (0001) 方向である六方晶型の 4H 型炭化珪素単結晶が成長していることがわかった。成長速度は 1.0 mm / 時であり、抵抗率が 0.1 Ω cm である n 型炭化珪素単結晶である。透過特性も良好、均質で欠陥も少なく (10² cm⁻² 以下)、高品質の n 型 4H 形炭化珪素単結晶である。

【0027】本実施例では多孔質黒鉛としてかさ密度が 0.5 の物を用いたが、かさ密度が 1.0 以上では珪素が多孔質黒鉛の中に入っていらず、反応が表面のみで形成された炭化珪素は少なく、その後の炭化珪素単結晶の成長ができない。

【0028】なお、本発明は上記実施例に限定されず、

請求の範囲内にて種々の変更が可能である。

【0029】

【発明の効果】以上詳細に説明したように、本発明によれば、結晶性及び均質性の優れた良質の炭化珪素単結晶を再現性よく成長させることができる。また、本発明により得られた炭化珪素単結晶を成長用基板として用い、気相エピタキシャル成長法により、この基板上に炭化珪素単結晶を成長させれば、光学のおよび電気的特性に優れた炭化珪素単結晶が得られる。したがって、光学的特性に優れた青色発光素子および電気的特性に優れた炭化珪素半導体基板装置 (例えば、電界効果トランジスタ (FET)、相補正モス集積回路 (CMOS)、および各種パワー素子など) を製作することができる。しかも、上記炭化珪素単結晶を再現性よく得られるので、光学のおよび電気的特性に優れた上記の各種炭化珪素半導体装置を工業的規模で歩留りよく生産することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】(a) 本発明の実施例に係る炭化珪素単結晶の製造装置の断面構造を示す図である。

(b) 本発明の実施例に係る炭化珪素単結晶の製造開始時の坩堝の断面構造を示す図である。

(c) 本発明の他の実施例に係る炭化珪素単結晶の製造開始時の坩堝の断面構造を示す図である。

【符号の説明】

- 1 炭化珪素単結晶基板 (種結晶)
- 2 炭化珪素
- 2 a 珪素
- 2 b 炭素粉末
- 2 c 炭素ブロック
- 3 黒鉛製坩堝
- 4 黒鉛製坩堝蓋
- 5 二重石英管
- 6 支持棒
- 7 黒鉛製フェルト
- 8 ワークコイル
- 9, 11 枝間
- 10, 12 ステンレス製チャンパー
- 13 真空ポンプ

【図1】

